

2 – SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Plan du chapitre

1 Solutions aqueuses électrolytiques	2
1.1 Définition	2
1.2 Origine des électrolytes ; électrolytes forts et faibles	2
1.3 Électroneutralité	3
2 Conductivité d'une solution et conductimétrie	4
2.1 Conduction électrique dans une solution aqueuse	4
2.2 Conductivité d'une solution	6
2.3 Mesure pratique de la conductivité : conductimétrie	8
Exercices	9

Programme officiel – Préambule – **B. Méthodes expérimentales**

NATURE ET MÉTHODES	CAPACITÉS EXIGIBLES
2.3 Dosages par titrage Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : conductimétrie.	

1 Solutions aqueuses électrolytiques

1.1 Définition

Toutes les eaux présentes à la surface de la Terre contiennent des quantités plus ou moins grandes d'ions à l'état dissous.

Solution électrolytique

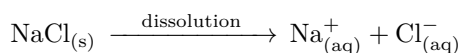
Une **solution électrolytique** est une solution contenant des solutés sous forme d'ions séparés les uns des autres.

Les solutions électrolytiques n'existent que dans certains solvants pouvant dissoudre les ions, en particulier l'eau.

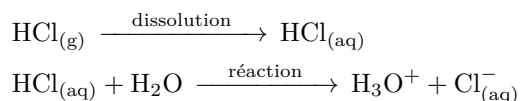
On appelle **électrolyte** l'ensemble des ions dissous dans une solution électrolytique.

1.2 Origine des électrolytes ; électrolytes forts et faibles

Les ions dissous peuvent provenir d'un solide dans lequel les ions préexistent. La mise en solution est un processus physique appelé la **dissolution**, au cours duquel le solide est dissocié en ses ions constitutifs qui se dissolvent dans le solvant :



Un électrolyte peut provenir de la dissolution d'une molécule neutre, qui réagit ensuite avec le solvant pour produire des ions :



Électrolyte fort

Une substance qui se dissout intégralement en électrolyte est appelée un **électrolyte fort**. C'est le cas de la plupart des solides ioniques.

Limite de solubilité

Il existe une limite à la dissolution : en-dessous d'une certaine concentration l'électrolyte est fort, mais à partir d'une certaine concentration, la dissolution s'arrête.

La limite de solubilité dépend du solvant et de la nature chimique de l'électrolyte. Les électrolytes à base de cations Na^+ ou K^+ et d'anions NO_3^- ou HO^- sont usuellement très solubles dans l'eau.

Solubilité du sel

Calculer la concentration maximale des ions Na^+ et Cl^- dans l'eau, sachant que la solubilité maximale du chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ est de $357 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Masse molaire de NaCl : $M = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Électrolytes faibles

Les **électrolytes faibles** ne se dissolvent que partiellement dans l'eau.

Exemple

Le sulfure d'hydrogène réagit avec l'eau selon une réaction de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-7}$ et d'équation-bilan : $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Calculer le taux de H_2S dissocié à l'équilibre.

Électrolytes issus de solides ioniques à connaître

$\text{NaOH}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^-$	hydroxyde de sodium (soude)
$\text{KOH}_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{HO}^-$	hydroxyde de potassium (potasse)
$\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	chlorure de sodium
$\text{KCl}_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	chlorure de potassium
$\text{AgCl}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	chlorure d'argent
$\text{KI}_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$	iodure de potassium
$\text{KNO}_3_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	nitrate de potassium
$\text{AgNO}_3_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	nitrate d'argent
$\text{NaCN}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$	cyanure de sodium
$\text{NaHCO}_3_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	hydrogénocarbonate de sodium
$\text{Na}_2\text{CO}_3_{(s)} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	carbonate de sodium
$\text{CaCO}_3_{(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	carbonate de calcium

Électrolytes issus de composés moléculaires à connaître

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	acide chlorhydrique
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	acide nitrique
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	acide sulfurique

1.3 Électroneutralité

D'une façon générale, un milieu chimique quelconque à l'équilibre est électriquement neutre. Les solides à l'équilibre sont électriquement neutres. Une solution électrolytique étant formée soit à partir d'un solide ionique, soit à partir de molécules neutres, est électriquement neutre.

Électroneutralité d'un solide ou d'une solution

Dans une solution, la **relation d'électroneutralité** est vérifiée : la quantité totale de charges positives est égale à la quantité totale de charges négatives :

$$n_{\oplus} = n_{\ominus}$$

Électroneutralité d'un solide

Donner la formule moléculaire de l'alumine (oxyde d'aluminium), constituée d'ions aluminium Al^{3+} et d'ion oxyde O^{2-} .

Neutralité d'une solution de chlorure de sodium

Écrire la relation entre les concentrations des espèces dans une solution de chlorure de sodium NaCl .

Neutralité d'une solution de chlorure de calcium

Écrire la relation entre les concentrations des espèces dans une solution de chlorure de calcium CaCl_2 .

Neutralité d'une solution de plusieurs électrolytes

Écrire la relation entre les concentrations des espèces dans une solution contenant des anions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} , ainsi que des cations Ag^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} .

Application 1 : électroneutralité de solutions

Après avoir identifié les ions présents, écrire une relation entre les concentrations des espèces dissoutes dans les cas suivants.

1. Dissolution de sulfate de calcium $\text{CaSO}_4(s)$.
2. Dissolution de sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}(s)$.
3. Dissolution de chlorure de potassium $\text{KCl}(s)$ et de nitrite d'argent $\text{AgNO}_2(s)$.
4. Dissolution de phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s)$, le principal constituant minéral des os.

2 Conductivité d'une solution et conductimétrie

2.1 Conduction électrique dans une solution aqueuse

La conduction de l'électricité correspond à un déplacement de charges électriques.

- La conduction est électronique si les porteurs de charges sont des électrons : cas des métaux solides ou liquides, de certains solvant comme l'ammoniac liquide.
- La conduction est ionique si les porteurs de charges sont des ions : cas de certains solides ioniques, solutions électrolytiques.

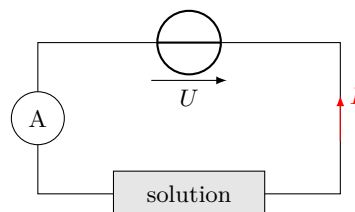
Caractère conducteur d'une solution aqueuse

Dans l'eau liquide, la durée de vie d'un électron libre est extrêmement courte (environ 10^{-12} s), il n'y a pas de conduction électronique.

L'eau, même pure, contient des ions ; on peut observer un **courant ionique**, dû au déplacement des ions dissous (conduction ionique).

Pour mesurer le caractère conducteur d'une solution, on l'insère en tant que dipôle dans un circuit alimenté par une source de tension. La solution étant soumise à une tension U et on mesure l'intensité I dans le circuit extérieur.

Le contact électrique entre la solution et le circuit extérieur est assuré par deux électrodes (voir plus loin).



Conductance de la solution

Une solution électrolytique se comporte comme un milieu résistif et obéit à la loi d'Ohm :

$$\frac{I}{U} = \frac{1}{R} = G$$

G est la conductance en **siemens** : $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$.

Conductivité de la solution

La conductance dépend de deux paramètres :

- un paramètre $1/k$ (en m) qui dépend de la géométrie du dispositif de mesure (surface des électrodes et distance entre elles),
- la **conductivité** σ qui dépend de la nature chimique des porteurs de charge dans la solution.

$$G = \sigma \times \frac{1}{k} \quad \text{avec } \sigma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

2.2 Conductivité d'une solution

2.2.1 Loi de Kohlrausch

Loi de Kohlrausch

Pour une solution diluée contenant N types d'ions différents, numérotés de 1 à N , la conductivité obéit à la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{j=1}^N \lambda_j^0 C_j \quad \text{où} \quad C_j \text{ en } \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

avec :

- C_j la concentration molaire de l'ion n° j , en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,
- λ_j la conductivité molaire limite de l'ion n° j , en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Domaine de validité

La loi n'est valable que pour les solutions diluées, pour lesquelles le déplacement des charges n'est quasiment pas influencé par les autres ions présents.

Conductivité d'une solution de chlorure de calcium

On dissout du chlorure de calcium CaCl_2 dans l'eau ; la concentration de l'ion Ca^{2+} est notée C à l'équilibre. Exprimer la conductivité de la solution en fonction de C .

2.2.2 Conductivité molaire limite

La conductivité molaire limite d'un ion caractérise son aptitude à transporter les charges électriques dans la solution. Ci-dessous quelques valeurs (à 25 °C) de $10^4 \lambda^\circ$ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

H_3O^+	350	HO^-	198	Mg^{2+}	106,1	SO_4^{2-}	160
Li^+	38,7	Cl^-	76,3	Ca^{2+}	119,0		
Na^+	50,1	Br^-	78,4	Sr^{2+}	118,9		
K^+	73,5	I^-	76,8	Ba^{2+}	127,3		
Ag^+	61,9	NO_3^-	71,4				
NH_4^+	73,3	CH_3CO_2^-	40,9				

Conductivité d'une solution de sulfate d'ammonium

On dissout $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans 5 L d'eau. Calculer la conductivité de la solution.

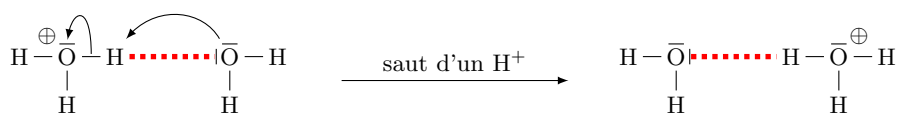
- Plus la charge transportée par l'ion est grande, plus la conductivité molaire limite est grande : $\lambda_{\text{Ca}^{2+}} > \lambda_{\text{Na}^+}$ pour des tailles identiques.
- Plus la taille de l'ion est grande, plus sa conductivité est petite, car plus le déplacement dans le solvant est difficile : $\lambda_{\text{Cl}^-} > \lambda_{\text{Br}^-} > \lambda_{\text{I}^-}$ pour des charges identiques.

Application 2 : conductivité de solutions

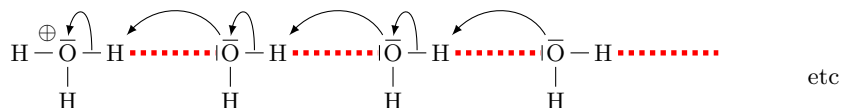
On précise que la formulation : « on prépare une solution de perlimpipinate de machinium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ » signifie qu'on dissout 1 mol de perlimpipinate de machinium dans 1 L de solvant. Cela ne signifie pas qu'il y aura 1 mol de perlimpipinate et 1 mol de machinium ; cela dépend de la formule moléculaire du perlimpipinate de machinium.

1. Calculer la conductivité d'une solution aqueuse de chlorure de potassium de concentration $0,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Calculer la conductivité d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de même concentration. Comparer avec le résultat précédent et commenter.
3. Calculer la conductivité d'une solution aqueuse de chlorure de calcium de concentration $0,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Comparer au premier cas et commenter.

Les ions de l'eau, H_3O^+ et HO^- , ont une conductivité molaire limite exceptionnellement élevée dans l'eau. Le déplacement de ces deux ions dans l'eau obéit à un mécanisme totalement différent de celui des autres ions : il y a saut d'un H^+ d'une molécule à une molécule voisine qui sont liées par une liaison hydrogène.



La conduction de l'ion H_3O^+ s'effectue par saut d'un H^+ de proche en proche. La conduction se fait sans mouvement réel.



Application 3 : conduction due aux ions hydroxyde

La conductivité limite molaire de l'ion hydroxyde HO^- dans l'eau est nettement supérieure à celle des anions de même charge et de taille comparable. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer ce fait.

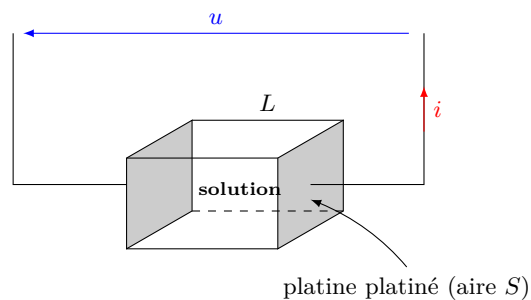
2.3 Mesure pratique de la conductivité : conductimétrie

Conductimétrie

La mesure de la conductivité d'une solution s'appelle la **conductimétrie**.

Cellule conductimétrique

La mesure s'effectue entre les deux électrodes d'une **cellule conductimétrique**. Chaque électrode est une plaque de platine platiné (platine massif sur lequel on a déposé du platine par électrolyse) : le dépôt forme une surface irrégulière dont l'aire est très grande.



Mesure de la conductivité

La cellule est branchée à un conductimètre qui délivre une tension entre les électrodes de la cellule et mesure le courant qui circule. Il calcule la conductance G de la solution comprise entre les plaques, et en déduit la conductivité σ :

$$\sigma = k_{\text{cell}} \times G$$

où $k_{\text{cell}} = L/S$ est appelée la **constante de cellule** et dépend uniquement de la forme géométrique de celle-ci ; elle s'exprime en m^{-1} .

Étalonnage de la cellule

La valeur de k_{cell} n'est pas calculable (l'aire des électrodes est inconnue). Elle est déterminée par un **étalonnage** préalable : on plonge la cellule dans une solution de conductivité connue (généralement une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$)).

L'étalonnage n'est pas nécessaire si on ne souhaite pas connaître la conductivité, mais seulement sa variation.

Remarque : la tension d'alimentation de la cellule est en fait sinusoïdale de fréquence environ 1 kHz : son sens s'inverse 1000 fois par seconde, pour éviter l'accumulation des ions sur la surface des électrodes.

Exercices

Exercice 1 : le liquide de Ringer

Le liquide de Ringer est une solution physiologique mise au point par Sydney RINGER¹ ; il permet de garder en vie des organes qu'on y plonge. C'est un mélange de chlorure de sodium NaCl, de chlorure de potassium KCl, de chlorure de calcium CaCl₂ et de lactate de sodium NaL, avec L⁻ l'ion lactate de formule CH₃CH(OH)CO₂⁻.



Sydney Ringer

Sydney RINGER

Sa composition exacte varie quelque peu en fonction des fabricants. Un exemple de solution commerciale comporte les ions suivants :

- sodium : 130 mmol · L⁻¹
- potassium : 4 mmol · L⁻¹
- calcium : 1,5 mmol · L⁻¹
- chlorure : 110 mmol · L⁻¹

Lors de la préparation d'un litre de liquide de Ringer, quelle masse de lactate de sodium doit-on y dissoudre ?

élément	H	C	O	Na	Cl	K	Ca
M (g · mol ⁻¹)	1	12	16	23	35,5	39,1	40,1

TABLE 1 – Masse molaire de quelques éléments.

Exercice 2 : influence du volume sur la conductivité

Le fabricant de produits chimique VWR propose dans son catalogue des étalons de conductivité². Il s'agit de solutions aqueuses de chlorure de potassium de concentrations très précises. La conductivité de la solution à 25 °C est précisée pour chaque solution.

C (mol · L ⁻¹)	0,0035	0,0050	0,0070	0,0100	0,0145	0,0375	0,0765	0,117	0,159	0,850
σ (μS · cm ⁻¹)	500	718	1000	1413	2000	5000	10000	15000	20000	100000

TABLE 2 – Conductivité des solutions étalon de KCl de concentration C à 25 °C.

1. En utilisant une méthode graphique, les valeurs du tableau ci-dessus semblent-elles en accord avec la loi de Kohlrausch sur toute la gamme de concentrations utilisée ?

2. Répondre à la même question en utilisant un outil statistique. Estimer la valeur de $\lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} + \lambda_{\text{K}^+}^{\circ}$.

On procède à l'expérience suivante (expérience 1). Dans un bécher de grand volume, on introduit un volume $V = 100$ mL d'eau pure. À l'aide d'une burette, on verse progressivement une solution de chlorure du potassium de concentration $C = 0,10$ mol · L⁻¹. Soit v le volume de solution versée. Après chaque ajout, on mesure la conductivité de la solution à l'aide d'un conductimètre préalablement étalonné. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

v (mL)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
σ (μS · m ⁻¹)	56	106	153	195	234	270	303	334	363	390

TABLE 3 – Résultats de l'expérience 1.

1. Sydney RINGER (1835 ou 1836 - 1910) est un physiologiste britannique

2. <https://fr.vwr.com/store/product/7586485/solutions-d-etalon-de-conductivite>

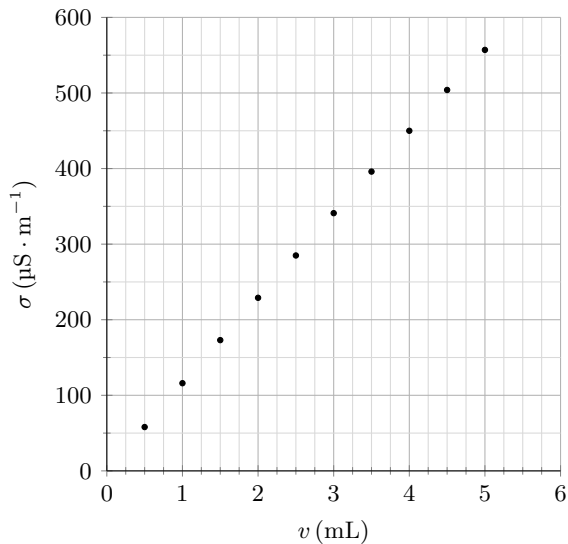
3. Représenter σ en fonction du volume v de solution de KCl ajouté. Obtient-on une droite ? Peut-on donner une justification qualitative ?
4. Pour un volume v de solution de KCl ajoutée, exprimer la concentration de chacun des ions en solution en fonction de C , v et V . Conclure.

On souhaiterait obtenir une conductivité qui varie de façon affine avec la quantité de matière de KCl introduite. Une première solution est de réaliser la même manipulation, avec une solution de concentration $C' = 10C$ et des volumes v introduits 10 fois plus faibles (expérience 2).

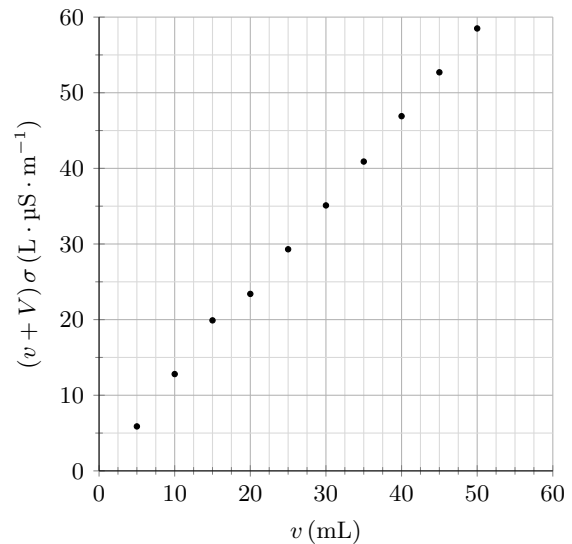
5. Que dire des quantités de matières de KCl dans le bécher après chaque ajout dans la première manipulation et dans la seconde ?
6. Comparer la courbe donnant la conductivité en fonction du volume v dans la seconde expérience (figure 1a) à celle tracée à la question 2. Justifier mathématiquement cette observation.

Une seconde solution consiste à conserver les valeurs de l'expérience 1, et à effectuer le tracé de la figure 1b.

7. Commenter la courbe et conclure.



(a) σ en fonction de v (exp 2)



(b) $(v + V)\sigma$ en fonction de v (exp 1)

Pour s'affranchir des variations de volume en conductimétrie, on peut utiliser la grandeur $\sigma \times V_{\text{total}}$ ou travailler avec un volume initial très grand devant les ajouts.